ZUR

KENNTNISS DER AZIMIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

NORBERT PRINZ

AUS SONNENBERG-WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0139

ZUR

KENNTNISS DER AZIMIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

NORBERT PRINZ

AUS SONNENBERG-WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1893.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1892 und Wintersemesters 1892/93 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Nietzki für die Anregung und den bewährten Rath, den er mir während meiner Studien stets zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Gottlieb hatte durch Kochen des Dinitranilins mit Schwefelammonium eine in carmoisinrothen Nadeln krystallisirende Base erhalten, welche zuerst als Nitrazophenylamin beschrieben wurde und für die A. W. Hofmann später den Namen Nitrophenylendiamin einführte.

Um nun die Constitution dieses Körpers aufzuklären, benutzte A. W. Hofmann[1]) im Jahre 1860 die von Peter Griess entdeckte Reaction der salpetrigen Säure auf primäre aromatische Amine, durch welche letztere, soweit damals bekannt war, in Diazoverbindungen übergeführt wurden. Der Körper, welchen Hofmann hierbei erhielt, bildete farblose Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 211° lag. Die Analyse ergab die Formel:

$$C_6 H_4 N_4 O_2.$$

Während die von P. Griess beschriebenen Diazoverbindungen beim Kochen mit Wasser unter Stickstoff-Entwickelung zersetzt werden, zeigte der neue Körper bemerkenswerthe Stabilität, selbst salpetrige Säure, auch wenn im Ueberschusse angewandt, war ohne Einfluss auf denselben. Er liess sich aus Wasser und Alkohol umkrystallisiren, hatte die Eigenschaft einer Säure und gab gut krystallisirende Salze, von welchen das Silbersalz und Kalisalz untersucht wurden.

Die Analyse der neuen Verbindung zeigte, dass unter dem Einfluss der salpetrigen Säure in dem Nitrophenylendiamin ein Wasserstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt worden war.

[1]) Annal. 115, 249.

Die Formel hat A. W. Hofmann in der folgenden Gleichung gegeben:

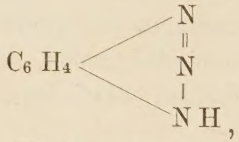
$$C_6 H_7 N_3 O_2 + H N O_2 = 2 H_2 O + C_6 H_4 N_4 O_2.$$

Hofmann schlug für die neue Verbindung keinen besonderen Namen vor, da sie nur insofern vorübergehendes Interesse beanspruchte, als ihre Bildung einiges Licht über die Constitution des Nitrophenylendiamins verbreitete.

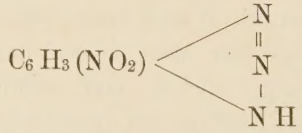
Ueber die Constitution dieser neuen Verbindung haben sich zuerst Ladenburg[1]) und Kékulé[2]) ausgesprochen.

Ladenburg unterwarf zwei Phenylendiamine, zwei Toluylendiamine und ein Nitrotoluylendiamin von verschiedener Stellung der NH_2-Gruppe zu einander der Einwirkung der salpetrigen Säure und fand dabei, dass die Orthoverbindung sich wie das Nitrophenylendiamin im Hofmann'schen Versuch verhielt, während die Metaverbindungen als Hauptprodukte, dem Phenylenbraun analoge Verbindungen erzeugten.

Ladenburg sowohl wie Kékulé betrachten die Körper dieser Art als innere Diazoamidoverbindungen, nach folgender Formel constituirt:



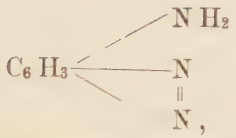
für den Hofmann'schen Körper wäre dann demnach die folgende Formel zu setzen:



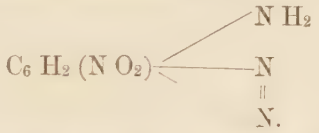
Ladenburg[3]) hebt dann neben der soeben angeführten Constitution noch eine andere hervor, nach welcher er diese Körper als innere Amidoazoverbindungen nach folgender Constitution erscheinen lässt:

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, IX, 219.
[2]) Lehrbuch der org. Chemie, II, 739.
[3]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, IX, 219.

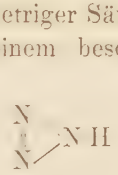


die Hofmann'sche Verbindung demnach als:



Er gibt dieser letzteren Auffassung wegen der ausserordentlichen Beständigkeit dieser Körperklasse, da es ihm nicht gelungen, die beiden Stickstoffatome zu eliminiren, den Vorzug, erörtert diesen Gegenstand jedoch später nicht wieder.

Peter Griess[1]) bezeichnete die Verbindungen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Orthodiamine entstehen, mit einem besonderen Namen „Azimide" und nimmt die Gruppe



in diesen Verbindungen an.

E. Nölting und A. Abt[2]) verwerfen die von Ladenburg vertretene Ansicht, dass die Körper zu den Amidoazoverbindungen gehören, da ihre Eigenschaften durchaus nicht mit denen jener Körper übereinstimmen.

Die beiden anderen aufgestellten Constitutionsformeln suchen beide Forscher aufzuklären, indem sie sich folgende Aufgaben stellen: .

1. Ist die von P. Griess aufgestellte Formel die richtige, so sollten monosubstituirte Orthodiamine keine Azimidoverbindungen liefern können.

2. Ist die von Ladenburg und Kékulé aufgestellte Formel dagegen die richtige, so sollten sich aus denselben, wie aus den nicht substituirten Muttersubstanzen Azimidoderivate bilden und dieselben müssen mit den aus den Azimidoverbindungen

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XV, 1878.

[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XX, 2999.

durch Substitution des Wasserstoffes erhaltenen identisch oder isomer sein.

Ihre diesbezüglichen Versuche, welche sie mit dem von Gattermann zuerst beschriebenen Aethyltoluylendiamin und mit dem von Ladenburg entdeckten und untersuchten Orthotoluylendiamin ausführten, entschieden zu Gunsten der von Ladenburg und Kékulé aufgestellten Formel.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die soeben erwähnten salzsauren Salze erhielten sie Azimide und erklären sich die Bildung derselben in der Weise, dass zuerst die Amidogruppe des Aethyltoluylendiamins resp. eine des Toluylendiamins diazotirt wird und das Chlorid der Diazoverbindung unter Salzsäure-Abspaltung in die Azimidoverbindung übergeht. Der Vorgang dieses Processes würde sich für das Aethyltoluylendiamin durch folgende Gleichung verdeutlichen lassen:

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} N-C_2H_5 \\ H \\ NH_2 \end{cases} + 2\,HCl + NaNO_2$$

$$= C_6H_3(CH_3)\begin{cases} N-C_2H_5 \\ H \\ N=NCl \end{cases} + NaCl + 2\,H_2O$$

und hieraus durch HCl-Abspaltung:

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} N-C_2H_5 \\ N=N \end{cases}.$$

Die Bildung des Azimidotoluols ist analog.

Man kann wohl sagen, dass jetzt allgemein die soeben beschriebene Azimidbildung angenommen wird, dass also bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthodiamine sich zunächst eine Diazoverbindung bildet. Aus dieser wird dann mit einem Wasserstoffatom der in Orthostellung stehenden Amidogruppe Säure abgespalten und es entsteht nun ein Azimidokörper, welcher drei Stickstoffatome enthält, die, fortlaufend aneinander gebunden, mit zwei Kernkohlenstoffatomen zu einem fünfgliederigen Ring zusammentreten.

Neuerdings ist von Widmann[1]) in Vorschlag gebracht worden, die Azimide und alle hierher gehörigen Substanzen, die

[1]) Journal für prakt. Chemie, XXXVIII, 186.

mit zwei Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen einen fünfgliederigen Ring bilden, unter dem Namen „Triazol-Verbindungen“ zusammenzufassen und dementsprechend zu bezeichnen.

Dieser Vorschlag ist um so mehr zu acceptiren, da Curtius inzwischen den Namen Azoimid für die Stickstoffwasserstoffsäure benutzt hat.

In der vorliegenden Arbeit habe ich jedoch den Namen „Azimid“ beibehalten.

Was die Eigenschaften der Klasse der Azimide betrifft, so haben sie in denselben weder mit den Diazokörpern noch mit den Azokörpern etwas gemein.

Sie sind äusserst beständige, schön krystallisirende farblose Verbindungen. Sie tauschen das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom gegen Metall, Säureradical und Alkyl aus; sie sind in einem gewissen Sinne secundäre Basen, welche leicht in tertiäre Basen und weiter in Ammoniumverbindungen übergeführt werden können.

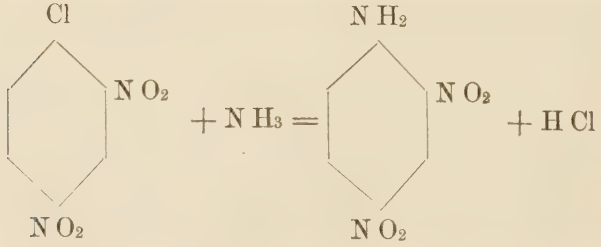
Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Nietzki versuchte ich in der vorliegenden Arbeit das von A. W. Hofmann oben beschriebene Nitroazimidobenzol zu reduciren und zu zeigen, dass die Azimidogruppe intact bleibt, die Nitrogruppe dagegen reducirt wird und habe ich durch Darstellung einiger Derivate der entstehenden Amidoazimidoverbindung zur Kenntniss dieser Körperklasse beizutragen versucht.

Darstellung des Nitroazimidobenzols.

Bevor ich zur Beschreibung der einzelnen neu dargestellten Körper übergehe, will ich kurz angeben, wie ich bei der Darstellung des Ausgangsmaterials, des A. W. Hofmann'schen Nitroazimidobenzols, verfuhr.

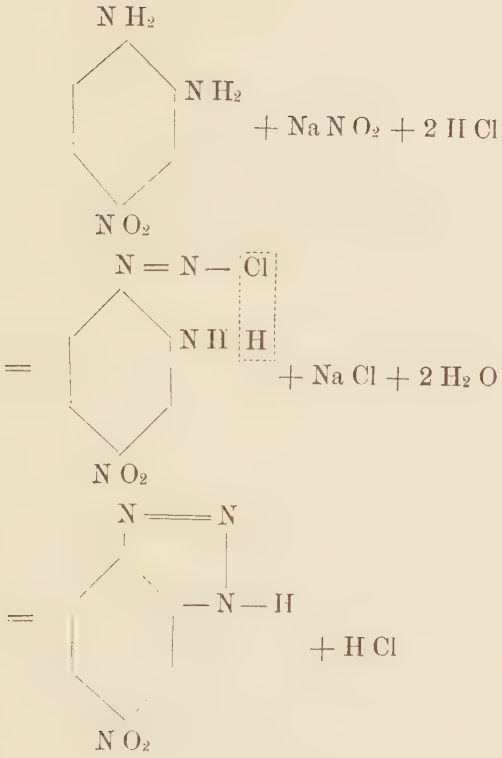
50 gr Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) wurden in 300 ccm Alkohol gelöst, in eine Champagnerflasche gebracht, trockenes Ammoniakgas bis zum starken Vorwalten desselben eingeleitet, die Flasche alsdann gut verkorkt, zugebunden und etwa vier Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, wobei sich nach dem Erkalten das gebildete Dinitranilin in schönen gelben Krystallen ausschied. Dieselben wurden abfiltrirt, in heissem Alkohol gelöst und nochmals umkrystallisirt.

Die Bildung des Dinitranilins geht folgendermassen vor sich:

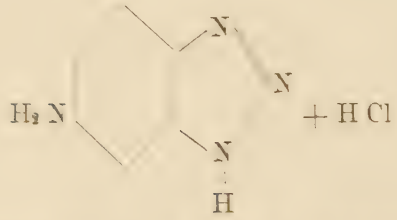


Das so erhaltene Dinitranilin wurde mit Schwefelammonium partiell reducirt.

Das nach einmaligem Umkrystallisiren erhaltene Nitrophenylendiamin wurde durch Lösen in verdünnter Salzsäure und allmähliches Hinzufügen der berechneten Menge Natriumnitrits, wobei es rathsam ist, dass man stetig mit Eis kühlt, in Nitroazimidobenzol übergeführt. Der Vorgang ist dabei folgender:


N H2
N H2
+ Na N O2 + 2 H Cl
N O2
N = N — Cl
N H
H
+ Na Cl + 2 H2 O
N O2
N
N
— N — H
+ H Cl
N O2

Einsäuriges salzsaures Amidoazimidobenzol.



Das Nitroazimidobenzol lässt sich mit Zinnchlorür, metallischem Zinn und Salzsäure leicht reduciren. Folgende Verhältnisse wurden dabei als am zweckmässigsten gefunden:

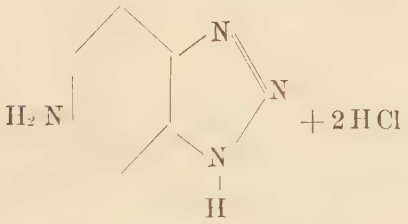
50 gr Nitroazimidobenzol wurden in eine mässig verdünnte salzsaure Zinnchlorürlösung, welche überschüssiges metallisches Zinn enthielt, in kleinen Portionen eingetragen. Der Nitrokörper löste sich hierbei unter Erwärmen auf und die Flüssigkeit erschien nach beendeter Reduction nahezu farblos. Die Lösung wurde alsdann von dem ungelösten metallischen Zinn abfiltrirt, etwas concentrirt und Salzsäuregas eingeleitet, wobei das Zinndoppelsalz des Amidoazimidobenzols in grauweissen Krystallen ausfiel. Es wurde abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst, stark verdünnt, mit Schwefelwasserstoff das Zinn als Schwefelzinn ausgefällt, abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Das von Zinn befreite Filtrat wurde concentrirt und mit HCl-Gas behandelt, wobei sich das salzsaure Salz des Amidoazimidobenzols als weisse Krystallmasse ausschied. Zur weiteren Reinigung wurde es in wenig heissem Wasser gelöst, mit reiner concentrirter Salzsäure wiederum ausgefällt und dies Verfahren noch einige Male wiederholt.

Die Substanz verlor beim Trocknen im Wasserbade fortwährend an Gewicht und wurde erst nach mehrtägigem Erhitzen constant. Die mit dieser Substanz ausgeführte Analyse bestätigte, dass hier ein einsäuriges Salz vorlag.

0,2360 gr Substanz lieferten 0,1972 gr reines Chlorsilber.

Berechnet für $C_6H_8N_4$, HCl:	Gefunden:
Cl = 20,80 %	20,66 %

Zweisäuriges salzsaures Amidoazimidobenzol.

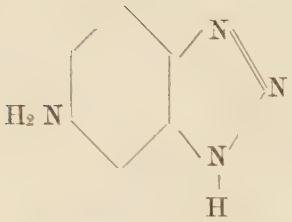


Aus dem obigen Verhalten wurde der Schluss gezogen, dass noch ein mehrsäuriges Salz existirt, welches beim Trocknen bei 100° einen Theil seines HCl-Gehaltes verliert. Deswegen wurde von der ursprünglichen ungetrockneten Substanz ein Theil über Aetzkalk und concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator mehrere Tage bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die Analyse zeigte, dass hier ein zweisäuriges Salz vorlag.

0,2440 gr Substanz lieferten 0,3410 gr reines Chlorsilber.

Berechnet für $C_6H_8N_4$, 2 HCl:	Gefunden:
Cl = 34,27 %	34,55 %

Amidoazimidobenzol.



Durch Lösen des salzsauren Salzes in heissem Wasser und Versetzen mit Ammoniak in sehr geringem Ueberschusse schied sich in weissen Blättchen die freie Base aus. Dieselbe wurde abfiltrirt, noch mehrere Male umkrystallisirt und bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 162°.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen und bestätigte letztere die obige Formel.

I. 0.1996 gr Substanz lieferten 0.3930 gr Kohlensäure und 0,0840 gr Wasser;

II. 0.1390 gr Substanz lieferten bei 734 mm Druck und bei 17° 51,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_6 H_6 N_4$:	Gefunden:
C = 53,73%	53,70%
H = 4,48%	4,67%
N = 41,79%	42,22%
100,00%	

Platindoppelsalz.

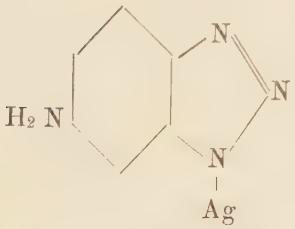
$C_6 H_6 N_4$, 2 H Cl, $Pt Cl_4$ + aq.

Dieser Körper wurde erhalten, indem man die concentrirte Lösung von salzsaurem Amidoazimidobenzol mit Platinchlorid im Ueberschusse versetzte und im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure concentrirte. Hierbei scheidet sich ein krystallinischer bräunlichrother Niederschlag aus. Die Krystalle wurden abfiltrirt mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen und bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die ausgeführten Platinbestimmungen zeigten, dass der Körper mit einem Molekel Krystallwasser krystallisirt.

I. 0,1122 gr Substanz lieferten 0,0394 gr Platin;
II. 0,3218 gr Substanz lieferten 0,1132 gr Platin.

Berechnet für $C_6 H_6 N_4$, 2 H Cl, $Pt Cl_4$ + aq:	Gefunden:
Pt = 34,90%	I. 35,12%
	II. 35,18%.

Silbersalz.



Versetzt man die wässerige Lösung des freien Amidoazimidobenzols mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich sofort ein weisser schleimiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Silbersalz des Amidoazimidobenzols von obiger Zusammensetzung vorlag.

0,3422 gr der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach dem Glühen 0,1560 gr reines metallisches Silber.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 44,73%	45,58%

Der zu hoch gefundene Silbergehalt wird wohl durch etwas anhaftendes Silbernitrat veranlasst, welches sich wegen der schleimigen Beschaffenheit des Niederschlages nur schwierig auswaschen lässt.

Pikrat.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Amidoazimidobenzols mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure, so scheiden sich sofort röthlich-gelbe Nadeln aus, die sich aus Wasser leicht umkrystallisiren lassen. Die mehrmals auf diese Weise gereinigte Substanz wurde bei 100° getrocknet und analysirt. Die Analyse gab jedoch keine befriedigende Zahlen, was sich wohl dadurch erklären lässt, dass die Base ein ein- wie zweisäuriges Salz bildet und somit das Pikrat ein Gemenge von beiden Salzen ist.

0,2188 gr Substanz lieferten 0,3000 gr Kohlensäure und 0,0596 gr Wasser.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6 H_6 N_4$, $C_6 H_3 N_3 O_7$:	
C = 39,67%	C = 37,39%
H = 2,48%	H = 3,03%
für $C_6 H_6 N_4$, $C_{12} H_6 N_6 O_{14}$:	
C = 36,49%	
H = 2,19%	

Acetylamidoazimidobenzol.

Uebergiesst man das Amidoazimidobenzol oder das salzsaure Salz desselben in Gegenwart von entwässertem essigsaurem Natron mit Essigsäureanhydrid und erwärmt, so lösen sie sich auf. Beim Eingiessen in Wasser wurde das Acetylderivat in grau-weissen Nadeln abgeschieden. Dieselben lösen sich in heissem 92%igem Alkohol; durch Erhitzen mit etwas Thierkohle, Abfiltriren von derselben, Concentriren der Flüssigkeit und Verdünnen mit Wasser krystallisiren weisse büschelförmig gruppirte glänzende Nadeln aus.

Dieselben wurden bei 100° getrocknet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 248°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die oben angegebene Formel.

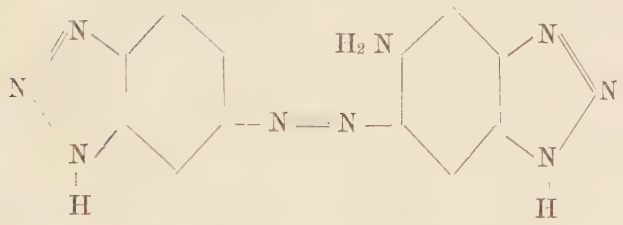
I. 0,2174 gr Substanz lieferten 0,4342 gr Kohlensäure und 0,0950 gr Wasser;

II. 0,1170 gr Substanz lieferten bei 746 mm Druck und bei 23° 33,0 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_8 N_4 O$:	Gefunden:
C = 54,55%	54,47%
H = 4,54%	4,85%
N = 31,82%	32,07%
O = 9,09%	—
100,00%	

Das Acetylderivat versuchte ich zu nitriren, was mir jedoch nicht gelang. Selbst concentrirte Salpetersäure wirkte nicht auf den Körper ein, sondern er schied sich durch Zusatz von Wasser wieder unverändert aus.

Amidodiazimidoazobenzol.



Versetzt man das salzsaure Amidoazimidobenzol in stark saurer Lösung mit Natriumnitrit, so tritt die Bildung eines farblosen Diazokörpers ein, setzt man das Natriumnitrit direct zu der Lösung des salzsauren Salzes (ohne weiteren Säurezusatz), so färbt sich die Lösung stark gelbbraun und namentlich bei Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag aus. Es lag die Vermuthung nahe, dass sich hierbei, ähnlich wie bei der Bildung des Phenylenbrauns aus Metaphenylendiamin, die gebildete Diazoverbindung mit einem zweiten Molekel der Base combinirt habe.

Zur Darstellung des gebildeten Körpers wurden 13 gr salzsaures Amidoazimidobenzol in heissem Wasser gelöst, erkalten gelassen, mit 30 ccm Natriumnitritlösung, welche 2,16 gr Natriumnitrit enthielt, versetzt und essigsaures Natron im Ueberschuss zugefügt. Die hierbei erhaltene Substanz war in Alkohol, Eisessig und sonstigen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Sie löste sich etwas leichter in heissem Anilin, sehr leicht dagegen in wässeriger Lösung freier oder kohlensaurer Alkalien. Sie wurde durch wiederholtes Lösen in verdünnter Sodalösung und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt und bildete goldgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

Der Körper wurde bei 100°, dann bei 120°, 150°, 180° und zuletzt bei 200° getrocknet, wobei er erst sein Wasser vollständig verlor.

Die bei 200° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

I. 0,1938 gr Substanz lieferten 0,3636 gr Kohlensäure und 0,0632 gr Wasser;

II. 0,1865 gr Substanz lieferten 0,3514 gr Kohlensäure und 0,0634 gr Wasser;

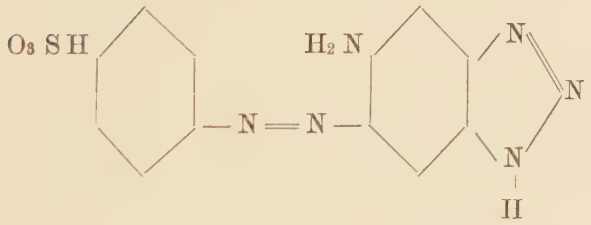
III. 0,1350 gr Substanz lieferten bei 740 mm Druck und bei 21° 54,3 ccm Stickstoff.

IV. 0,1254 gr Substanz lieferten bei 741 mm Druck und bei 16° 49,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_9N_9$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 51,61%	51,17%	51,39%		
H = 3,23%	3,62%	3,77%		
N = 45,16%			45,67%	45,39%
100,00%				

Dem Körper kommt mithin die folgende Formel zu: $C_{12}H_9N_9$ und mit Berücksichtigung der weiter unten angeführten Thatsachen die am Eingange gegebene Constitutionsformel.

Amidoazimidoazobenzolsulfosäure.



Die Bildung der soeben beschriebenen Substanz veranlasste mich dazu, auch die Einwirkung anderer Diazoverbindungen auf das Amidoazimidobenzol zu studiren, und es zeigte sich, dass dieselbe in allen Fällen zur glatten Bildung von Derivaten führt, welche, wie durch die unten mitgetheilten Thatsachen bewiesen wurde, in die Klasse der wahren Azokörper gehören.

Bei der Darstellung des obigen Körpers wurden 22 gr salzsaures Amidoazimidobenzol in heissem Wasser gelöst, mit etwa 15 gr essigsaurem Natron versetzt und erkalten gelassen. Hierzu wurde alsdann eine molekulare Menge von Paradiazobenzolsulfosäure gebracht. Bei dem Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten schied sich ein klein krystallisirter rother Körper aus, der durch Hinzufügen von Kochsalz reichlich ausfiel.

Der Körper löst sich sehr gut in verdünnter warmer Sodalösung und fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder krystallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren

wurde er mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Eine Prüfung auf Natron zeigte, dass der Körper vollständig frei davon war.

Die Analyse wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt.

I. 0,2192 gr Substanz lieferten 0,3610 gr Kohlensäure und 0,0702 gr Wasser;

II. 0,1754 gr Substanz lieferten bei 742 mm Druck und bei 15° 40,6 ccm Stickstoff;

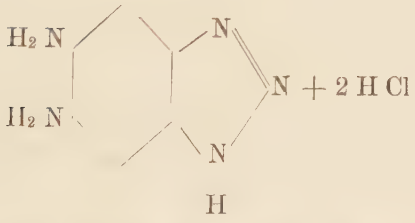
III. 0,1854 gr Substanz lieferten 0,1370 gr reinen schwefelsauren Baryt.

Berechnet für $C_{12}\ H_{10}\ N_6\ S\ O_3$:	Gefunden:
C = 45,28%	44,92%
H = 3,14%	3,55%
N = 26,41%	26,90%
S = 10,06%	10,14%
O = 15,11%	
100,00%	

Constitutionsbeweis für die beiden soeben beschriebenen Amidoazoverbindungen.

Nach ihrer Bildung konnten die vorliegenden Körper Amidoazo- oder Diazoamidoverbindungen sein. Die Eigenschaften der Substanzen liessen auf ihre Zugehörigkeit zu den Azokörpern schliessen und ihr Verhalten bei der Reduction bestätigte diese Annahme.

Salzsaures Orthodiamidoazimidobenzol.



Der zuletzt beschriebene Körper wurde der Reduction unterworfen. Dies führte ich in der Weise aus, dass ich in eine kalte salzsaure Zinnchlorürlösung, in welcher noch ungelöstes metallisches Zinn sich befand, den Körper, mit wenig Wasser aufgeschlemmt unter stetem Umrühren eintrug und diese Lösung dann zuletzt gelinde auf einem Wasserbade erhitzte. Nach vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit wurde das ungelöst gebliebene metallische Zinn abfiltrirt, die Lösung stark concentrirt und H Cl-Gas eingeleitet. Hierbei schied sich ein in goldgelben Nadeln krystallisirter Körper aus. Er wurde

abfiltrirt, in heissem Wasser gelöst, wiederum mit H Cl-Gas ausgefällt und diese Operation noch einige Male wiederholt. Der zuletzt erhaltene reine Körper wurde über Aetzkalk und concentrirter Schwefelsäure mehrere Tage bis zu constantem Gewicht getrocknet. Ein Theil des Körpers in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, zeigte, dass derselbe zinnfrei war.

Die Analyse der über Aetzkalk und concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,2286 gr Substanz lieferten 0,2709 gr Kohlensäure und 0,0906 gr Wasser;

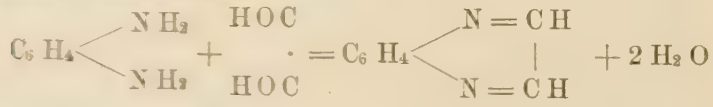
II. 0,1690 gr Substanz lieferten bei 740 mm Druck und bei 19° 46,3 ccm Stickstoff;

III. 0,1702 gr Substanz lieferten 0,2196 gr reines Chlorsilber.

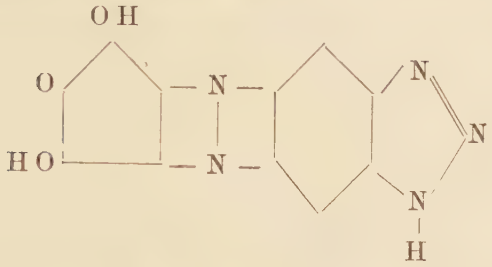
Berechnet für $C_6H_7N_3$, 2 HCl:	Gefunden:
C = 32,44%	32,32%
H = 4,06%	4,40%
N = 31,54%	31,33%
Cl = 31,96%	32,03%
100,00%	

Dass in dem eben beschriebenen Körper in der That ein Orthodiamidoazimidobenzol vorlag, suchte ich durch die bekannte Reaction, dass durch Einwirkung eines Diketons auf Orthodiamine azinartige Körper, welche man mit dem von Hinsberg in die Wissenschaft eingeführten Namen als Chinoxaline bezeichnet, zu beweisen.

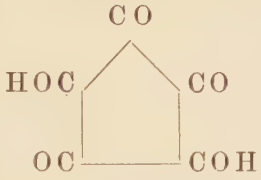
Das einfachste Glied derselben ist das aus Glyoxal und Orthophenylendiamin dargestellte Chinoxalin, das sich nach folgender Gleichung bildet:



Orthodiamidoazimidobenzol und Krokonsäure.



Die Krokonsäure, die sich bei der alkalischen Oxydation von Hexaoxybenzol bildet, reagirt mit Orthodiaminen, den übrigen Orthodiketonen analog und wird ihr folgende Constitution beigelegt:



In eine Lösung des salzsauren Orthodiamidoazimidobenzols wurde eine concentrirte schwach salzsaure Lösung von krokonsaurem Kali eingetragen. Schon beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten schied sich ein braunschwarzer Niederschlag aus, welcher sich in sämmtlichen angewandten Lösungsmitteln schwer löste.

Zur Reindarstellung nahm ich beide Reagentien in vollständig reinem Zustande, wusch das gebildete Azin mit heissem Wasser aus, trocknete es bei 100° und erhielt bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2304 gr Substanz lieferten 0,4322 gr Kohlensäure und 0,0566 gr Wasser;

II. 0,1414 gr Substanz lieferten bei 747 mm Druck und bei 18° 34,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{11} H_5 N_5 O_3$:	Gefunden für:
C = 51,76%	51,18%
H = 1,96%	2,72%
N = 27,45%	28,01%
O = 18,83%	
100,00%	

Die nicht ganz scharfen Analysenresultate sind wohl durch den Umstand veranlasst, dass für den Körper jede Reinigungsmethode fehlt. Einen Zweifel an der Zusammensetzung lassen diese nicht zu.

Mit concentrirter Schwefelsäure zeigte das Azin eine Rothfärbung.

Ich versuchte nun zur Bildung weiterer Azine Phenanthrenchinon, sowie Brenztraubensäure in Reaction zu bringen; es schieden sich zwar hierbei azinartige Körper aus, die aber sehr schwer löslich waren und nicht in geeigneter Form erhalten werden konnten, weshalb eine nähere Untersuchung unterblieb. Diacetyl erzeugte in einer concentrirten Lösung von salzsaurem Orthodiamidoazimidobenzol einen in gelben Nadeln krystallisirten Niederschlag. Da mir aber zu wenig von diesem Diketon zur Verfügung stand, so war ich genöthigt, von einer weiteren Untersuchung abzusehen.

Ueber die Constitution der beiden vorher beschriebenen Azoverbindungen und das aus der Amidoazimidoazobenzolsulfosäure durch Reduction erhaltene Orthodiamidoazimidobenzol kann kein Zweifel herrschen.

Durch die Thatsache, dass bei der Reduction des Azokörpers eine Base entsteht, welche zwei Amidogruppen enthält, ist der Nachweis geliefert, dass bei der Einwirkung von Diazokörpern auf das Amidoazimidobenzol die Azogruppe in den Kern eintritt. Die Bildung der Azine aus dem entstandenen Reductionsprodukt spricht dafür, dass der Eintritt in die Orthostellung zur vorhandenen Amidogruppe stattgefunden hat. Einen weiteren Beweis für diese Annahme gibt die Bildung des unten beschriebenen Diazimids.

Versuche, in das von A. W. Hofmann dargestellte Nitroazimidobenzol eine Nitrogruppe einzuführen und dann durch Reduction das Orthodiamidoazimidobenzol zu erhalten, gelangen mir nicht.

Diacetyldiamidoazimidobenzol.

Essigsäureanhydrid wirkt ziemlich leicht in Gegenwart von wasserfreiem essigsaurem Natron auf das salzsaure Diamidoazimidobenzol unter Bildung eines Diacetylderivates ein.

Das über Aetzkalk und concentrirter Schwefelsäure getrocknete salzsaure Diamidoazimidobenzol wurde zu diesem Behufe mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von essigsaurem Natron einige Zeit gekocht, wobei zunächst eine Lösung, dann aber eine Erstarrung von weissen Krystallen eintrat. Die Masse wurde in Wasser gegossen, wobei sich der Körper in langen, weissen, seiden-glänzenden Nadeln, durch Abstumpfung der überschüssigen Säure mit kohlensaurem Natron aber in sehr reichlicher Menge ausschied. Dieselben lösen sich in heissem Wasser und krystallisiren daraus wieder in vorher beschriebener Gestalt aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden sie rein erhalten.

Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

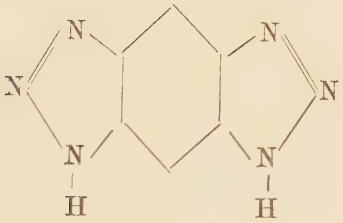
Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen und bestätigten die gefundenen Zahlen die oben angegebene Formel.

I. 0,1963 gr Substanz lieferten 0,3702 gr Kohlensäure und 0,0870 gr Wasser;

II. 0,1380 gr Substanz lieferten bei 748 mm Druck und bei 19° 36,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10} H_{11} N_5 O_2$:	Gefunden:
C = 51,50%	51,43%
H = 4,72%	4,92%
N = 30,04%	30,48%
O = 13,74%	
100,00%	

Diazimidobenzol.



Durch Einwirkung von Natriumnitritlösung auf die kalte, etwas Salzsäure im Ueberschusse enthaltende Lösung des salzsauren Orthodiamidoazimidobenzols entsteht ein anfangs röthlicher Niederschlag, der aber sehr bald eine schmutzig grüne Farbe annimmt. Er wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit etwa 16 procentiger Salzsäure gekocht und filtrirt. Beim Erkalten schieden sich neben braunen Flocken lange weisse glänzende Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltrirt, in ganz verdünnter heisser Salzsäure gelöst, etwas Thierkohle zugesetzt, gekocht und filtrirt, wobei eine schwach gelblich gefärbte Lösung erhalten wurde. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich lange weisse seidenglänzende Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden sie bei 130° getrocknet.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt über 300°.

Die Analyse bestätigte die erwartete oben angeführte Zusammensetzung.

I. 0,1874 gr Substanz lieferten 0,3090 gr Kohlensäure und 0,0474 gr Wasser;

II. 0,1360 gr Substanz lieferten bei 743,5 mm Druck und bei 19° 62,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4N_6$:	Gefunden:
C = 45,00%	44,97%
H = 2,50%	2,81%
N = 52,50%	52,71%
100,00%	

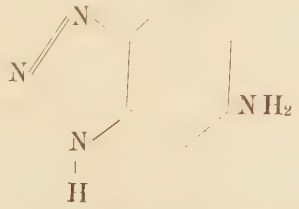
Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Reduction des von A. W. Hofmann dargestellten Nitroazimidobenzols mit Zinn und Salzsäure erhält man das salzsaure Amidoazimidobenzol. Dasselbe bildet:

a) ein einsäuriges salzsaures Salz von der Formel $C_6 H_6 N_4$, H Cl.

b) ein zweisäuriges salzsaures Salz von der Formel $C_6 H_6 N_4$, 2 H Cl.

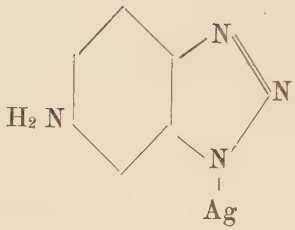
2. Durch Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak in geringem Ueberschusse erhält man die Base, das Amidoazimidobenzol:



3. Durch Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Amidoazimidobenzols entsteht ein Platindoppelsalz:

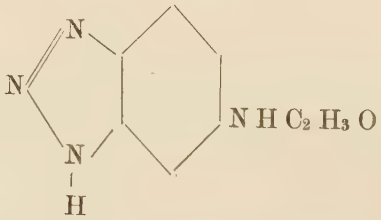
$$C_6 H_6 N_4, 2 H Cl, Pt Cl_4 + aq.$$

4. Durch Zusatz von salpetersaurem Silber zur wässerigen Lösung des Amidoazimidobenzols entsteht das Silbersalz:



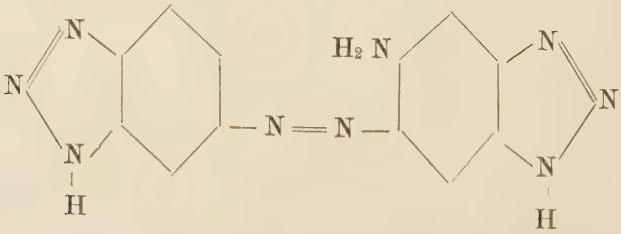
5. Mit Pikrinsäure bildet das Amidoazimidobenzol ein Pikrat, welches jedoch wegen der Bildung von ein- und zweisäurigen Salzen ein Gemenge von beiden zu sein scheint.

6. Essigsäureanhydrid führt das Amidoazimidobenzol in ein Acetylderivat über:

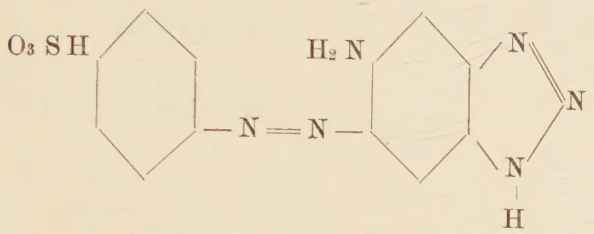


7. Versuche, das soeben angeführte Acetylderivat zu nitriren, waren ohne Erfolg.

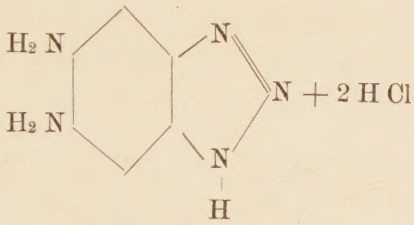
8. Durch Einwirkung von zwei Molekeln salzsauren Amidoazimidobenzol und einem Molekel Natriumnitrit aufeinander bei Gegenwart von essigsaurem Natron wurde das Amidodiazimidoazobenzol erhalten:



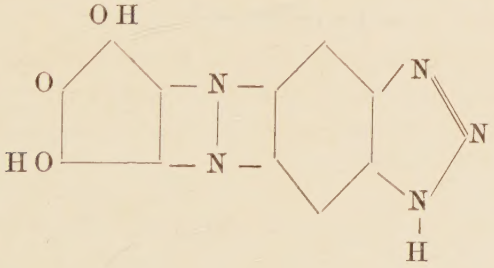
9. Durch Einwirkung molekularer Mengen von Paradiazobenzolsulfosäure und salzsaurem Amidoazimidobenzol bei Gegenwart von essigsaurem Natron entsteht Amidoazimidoazobenzolsulfosäure:



10. Durch Reduction dieses Körpers mit Zinn und Salzsäure entsteht das salzsaure Orthodiamidoazimidobenzol:



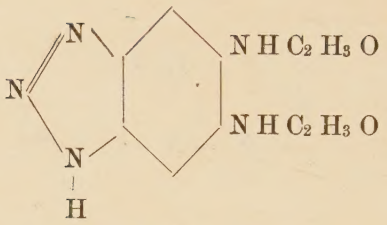
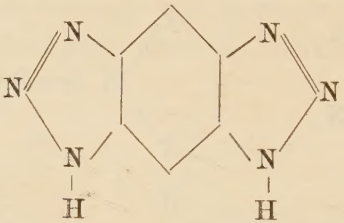
11. Dieser Körper liefert, mit krokonsaurem Kali zusammengebracht, sofort einen braunschwarzen Niederschlag, der äusserst schwer löslich ist; der Körper ist ein Azin von der Formel:



12. Als Orthodiamin bildet das Diamidoazimidobenzol mit Phenanthrenchinon, Brenztraubensäure azinartige Körper, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht in der für die Analyse genügenden Reinheit erhalten werden konnten.

13. Versuche, in das A. W. Hofmann'sche Nitroazimidobenzol eine Nitrogruppe einzuführen, gelangen nicht.

14. Mit Essigsäureanhydrid bildet das Diamidoazimidobenzol ein Diacetylderivat:



15. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Orthodiamidoazimidobenzol erhält man das Diazimidobenzol: